

POWERED BY **Dialog**

**Image forming process for silver halide material contg. hydrazine - using nitrogen-contg. heterocyclic cpd. without benzo structure**  
**Patent Assignee: FUJI PHOTO FILM CO LTD**

**Patent Family**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 2306237	A	19901219	JP 89128386	A	19890522	199110	B
JP 2813747	B2	19981022	JP 89128386	A	19890522	199847	

**Priority Applications (Number Kind Date):** JP 89128386 A ( 19890522)

**Patent Details**

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
JP 2306237	A		22		
JP 2813747	B2		29	G03C-001/06	Previous Publ. patent JP 2306237

**Abstract:**

JP 2306237 A

An image forming process comprises developing silver halide photographic material with hydrazine deriv. in a silver halide emulsion layer or other hydrophilic colloid layer, in the presence of 3-10 membered nitrogen-contg. heterocyclic compd. free of benzo structure.

The heterocyclic cpd. is preferably 5-6 membered unsatd. selected from pyrroles, imidazoles, pyrazoles, triazoles, tetrazoles, pyridines, thiazoles and oxazoles.

USE/ADVANTAGE - The process is used for photographic grinning plate making. High contrast negative images are obtained with improved reproducibility.

In an example, a photographic film having a 3.4 g(Ag)/m<sup>2</sup>-thick silver iodobromide emulsion layer contg. 0.000071 mol/mol-Ag of hydrazine derivative and 0.0030 mol/mol-Ag of imidazole derivative was exposed and developed with a developer soln. contg. 5 wt. % hydroquinone (pH = 11.6).

Dwg.0/0

Derwent World Patents Index

© 2004 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 8563784

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-306237

⑪ Int. Cl.<sup>5</sup>G 03 C 1/06  
1/295  
5/29

識別記号

5 0 1  
5 0 1

庁内整理番号

7102-2H  
7102-2H  
8910-2H

⑬ 公開 平成2年(1990)12月19日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全22頁)

⑭ 発明の名称 画像形成法

⑮ 特 願 平1-128386

⑯ 出 願 平1(1989)5月22日

⑰ 発 明 者 加 藤 和 信 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会  
社内⑱ 発 明 者 岡 田 久 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会  
社内⑲ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地  
会社

## 明 細 書

## 1. 発明の名称 画像形成法

## 2. 特許請求の範囲

1) 支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を有し、該乳剤層又はその他の親水性コロイド層にヒドラジン誘導体を含むハロゲン化銀写真感光材料を、3ないし10員環の非ベンゾ縮環の窒素を含むヘテロ環化合物の存在下で現像処理することを特徴とする画像形成法。

2) 含窒素ヘテロ環化合物が5ないし6員環の非ベンゾ縮環不飽和ヘテロ環化合物であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載のハロゲン化銀写真感光材料。

3) 含窒素ヘテロ環化合物が、ピロール類、イミダゾール類、ピラゾール類、トリアゾール類、テトラゾール類、ビリジン類、チアゾール類、オキサゾール類であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載のハロゲン化銀写真感光材料。

4) 含窒素ヘテロ環化合物が、イミダゾール類であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記

載のハロゲン化銀写真感光材料。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はハロゲン化銀写真感光材料及びそれを用いた超硬調ネガ画像形成方法に関するものであり、特に写真製版工程に用いられるハロゲン化銀写真感光材料に適した超硬調ネガ型写真感光材料に関するものである。

(従来技術)

写真製版の分野においては、印刷物の多様性、複雑性に対処するために、オリジナル再現性の良好な写真感光材料、安定な処理液あるいは、補充の簡易化などの要望がある。

特に線画撮影工程における、原稿は写植文字、手書きの文字、イラスト、網点化された写真などが貼り込まれて作られる。したがって原稿には、濃度や、線巾の異なる画像が混在し、これらの原稿を再現よく仕上げる製版カメラ、写真感光材料あるいは、画像形成方法が強く望まれている。一方、カタログや、大型ポスターの製版には、網写

真の拡大(目押し)あるいは縮小(目縮め)が広く行なわれ、網点を拡大して用いる製版では、線数が粗くなりボケた点の撮影となる。縮小では原稿よりさらに線数/インチが大きく細い点の撮影になる。従って網階調の再現性を維持するためより一層広いラチチュードを有する画像形成方法が要求されている。

製版用カメラの光源としては、ハロゲンランプあるいは、キセノンランプが用いられている。これらの光源に対して撮影感度を得るために、写真感光材料は通常オルソ増感が施される。ところがオルソ増感した写真感光材料はレンズの色収差の影響をより強く受け、そのために画質が劣化しやすいことが判明した。またこの劣化はキセノンランプ光源に対してより顕著となる。

広いラチチュードの要望に応えるシステムとして塩化銀(すくなくとも塩化銀含有率が50%以上)から成るリス型ハロゲン化銀感光材料を、亜硫酸イオンの有効濃度をきわめて低くした(通常0.1モル/l以下)ハイドロキノン現像液で

処理することにより、画像部と非画像部が明瞭に区別された、高いコントラストと高い黒化濃度をもつ線画あるいは網点画像を得る方法が知られている。しかしこの方法では現像液中の亜硫酸濃度が低いため、現像は空気酸化に対して極めて不安定であり、液活性を安定に保つためにさまざまな努力と工夫がなされて使用されていたり、処理スピードが著しく遅く、作業効率を低下させているのが現状であった。

このため、上記のような現像方法(リス現像システム)による画像形成の不安定さを解消し、良好な保存安定性を有する処理液で現像し、超硬調な写真特性が得られる画像形成システムが要望され、その1つとして米国特許4,166,742号、同4,168,977号、同4,221,857号、同4,224,401号、同4,243,739号、同4,272,606号、同4,311,781号にみられるように、特定のアシルヒドラジン化合物を添加した表面潜像型ハロゲン化銀写真感光材料を、pH11.0~12.3で亜

硫酸保恒剤を0.15モル/l以上含み、良好な保存安定性を有する現像液で処理して、 $r$ が10を超える超硬調のネガ画像を形成するシステムが提案された。この新しい画像形成システムには、従来の超硬調画像形成では塩化銀含有率の高い塩化銀しか使用できなかったのに対して、沃臭化銀や塩沃臭化銀でも使用できるという特徴がある。

上記画像システムはシャープな網点品質、処理安定性、迅速性およびオリジナルの再現性という点ですぐれた性能を示すが、近年の印刷物の多様性に対処するためにさらに安定でオリジナル再現性の改良されたシステムが望まれている。

一方集版、かえし工程の作業においては、より明るい環境下で作業を行なうことで作業効率の向上がはかられてきており、このために実質的に名室と呼ぶ環境下で取りあつかうことのできる製版用感光材料の開発および露光プリンターの開発が進められてきた。

本特許で述べる明室用感光材料とは、紫外光成分を含まない実質的に400nm以上の波長をも

つ光をセーフライト光として長時間安全に用いることのできる感光材料のことである。

集版、かえし工程に用いられる明室用感光材料は、文字あるいは網点画像の形成された現像処理済みフィルムを原稿として、これらの原稿とかえし用感光材料とを密着露光して、ネガ像/ポジ像変換あるいはポジ像/ポジ像変換を行なうのに利用される感光材料であるが

- ① 網点画像および画像、文字画像が、おのおのその網点面積および線巾、文字画像巾に従ってネガ像/ポジ像変換される性能を有すること
- ② 網点画像のトーン調節性、文字線画像の線巾調節性が可能である性能を有すること

が要望され、それに答える明室かえし用感光材料が提供されてきた。

しかるに、重ね返しによる抜文字画像形成という高度な画像変換作業においては、明室用感光材料を用いた明室かえし工程による従来の方法では、従来の暗室用かえし感光材料を用いた室かえし工程による方法にくらべて、抜文字画像の品質が

劣化してしまうという欠点をもっていた。

重ね返しによる抜文字画像形成の方法について、もうすこし詳しく述べるならば、第1図に示すごとく、透明もしくは半透明の貼りこみベース（イ）および（ハ）（通常100 $\mu$ m程度の厚みを有するポリエチレンテレフタレートフィルムが使用される）のそれぞれに、文字あるいは線画像の形成されたフィルム（線画原稿）（ロ）および網点画像の形成されたフィルム（網点原稿）（ニ）を貼り込んだものとを重ね合わせて原稿とし、（ニ）の網点原稿に返し用感光材料（ホ）の乳剤面を密着させて露光を行なう。

露光後現像処理をほどこし、網点画像中に線画の白スキ部分を形成させる。

このような抜文字画像の形成方法において重要な点は、網点原稿および線画原稿おのおのの網点面積および画線巾に従ってネガ像／ポジ像変換が行なわれることが理想である。しかし、第一図にてあきらかなごとく、網点原稿はえし用感光材料の乳剤面に直接密着させて露光されるのに対して、

線画原稿は貼りこみベース（ハ）および網点原稿（ニ）を中間に介して返し用感光材料に露光されることになる。

このため網点原稿を忠実にネガ像／ポジ像変換をする露光量を与えると、線画原稿は貼りこみベース（ハ）および網点原稿（ニ）によるスペーサーを介したピンボケ露光となるため、線画の白スキ部分の線画巾が狭くなってしまう。これが抜文字画像の品質が劣化してしまう原因である。

上記問題点を解決するためにヒドラジンをを用いたシステムが特開昭62-80640号、同62-235938号、同62-235939号、同63-104046号、同63-103235号、同63-296031号、同63-314541号、同64-13545号、に開示されているが、充分とはいえずさらに改良が望まれている。

#### （発明の目的）

本発明の目的は、これらの問題を解決した原稿再現性の改良された写真製版工程に用いられるハロゲン化銀感光材料による画像形成法を提供する

イミダゾール類である。

本発明に用いられる含窒素ヘテロ環化合物について以下に詳細に説明する。

含窒素ヘテロ化合物は、3ないし10員環非ベンゾ縮環の窒素を含むヘテロ環化合物であり、好ましくは不飽和ヘテロ環化合物である。不飽和ヘテロ環としてより好ましくは5ないし6員環化合物であり、例えば、ピロール類、イミダゾール類、ピラゾール類、トリアゾール類、テトラゾール類、ビリジン類、チアゾール類、オキサゾール類などが挙げられ、特に好ましくはイミダゾール類である。これら含窒素ヘテロ環化合物は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えばアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、置換アミノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、アリールオキシ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、スルフィニル基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、アルキルオキシカ

ことである。

本発明の第2の目的は、現像処理安定性の改良された写真製版工程に用いられるハロゲン化銀感光材料による画像形成法を提供することである。

#### （発明の開示）

本発明の目的は、支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を有し、該乳剤層又はその他の親水性コロイド層にヒドラジン誘導体を含むハロゲン化銀写真感光材料を、3ないし10員環の非ベンゾ縮環の窒素を含むヘテロ環化合物の存在下で現像処理することを特徴とする画像形成法によって達成された。

好ましくは、前記含窒素ヘテロ環化合物は5ないし6員環の非ベンゾ縮環不飽和ヘテロ環化合物である。

より好ましくは、前記含窒素ヘテロ環化合物は、ピロール類、イミダゾール類、ピラゾール類、トリアゾール類、テトラゾール類、ビリジン類、チアゾール類、オキサゾール類である。

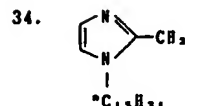
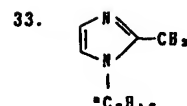
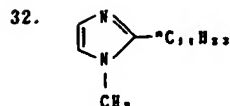
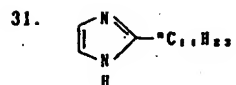
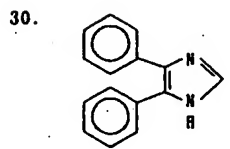
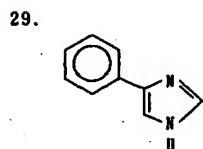
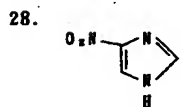
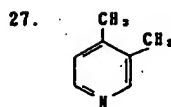
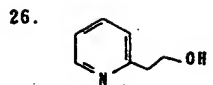
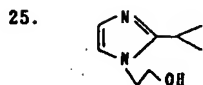
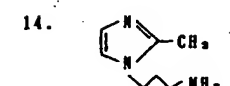
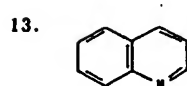
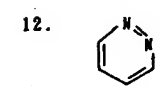
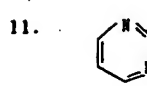
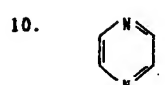
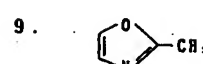
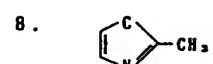
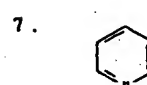
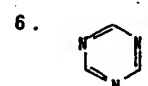
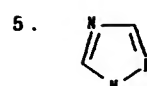
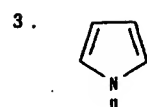
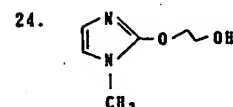
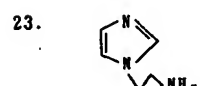
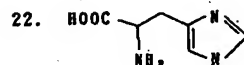
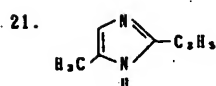
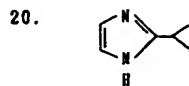
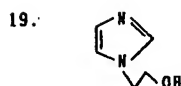
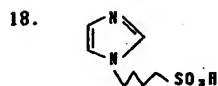
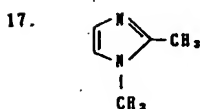
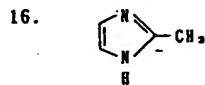
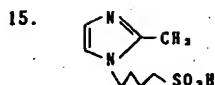
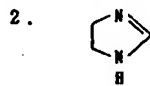
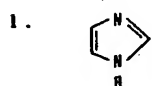
特に好ましくは前記含窒素ヘテロ環化合物は、

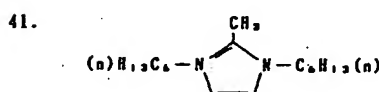
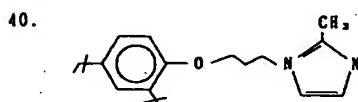
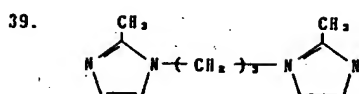
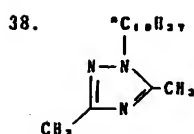
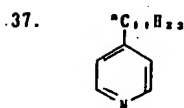
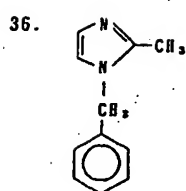
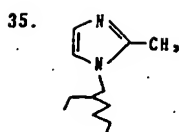
ルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルボンアミド基、スルホンアミド基やカルボキシ基などが挙げられる。これら置換基は可能な場合にはさらに置換されていてもよい。

含窒素ヘテロ環化合物がイミダゾールの場合、1位が置換又は無置換のアルキル基で置換されたものが特に好ましい。

上記含窒素ヘテロ環化合物は感光材料中あるいは現像液中のいずれに添加してもよいが、感光材料中に添加して使用する場合には好ましくは置換基の炭素数の総和が6以上であり、さらに好ましくは8以上30以下である。

含窒素ヘテロ環化合物の具体例を会に示す。但し、本発明は以下の化合物に限定されるものではない。



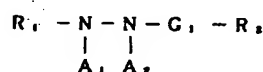


機械的に乳化分散物を作成して用いることもできる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、レドックス化合物の粉末を水の中に、ボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散して用いることもできる。

本発明の含窒素ヘテロ環化合物を現像液に添加して用いる場合、現像液への添加量は、 $5 \times 10^{-4} \sim 5.0 \text{ mol/l}$  の範囲が望ましい。好ましくは  $5 \times 10^{-3} \sim 0.5 \text{ mol/l}$  が望ましい。

本発明に用いられるヒドラジン誘導体は、下記一般式(1)によって表わされる化合物が好ましい。

一般式(1)



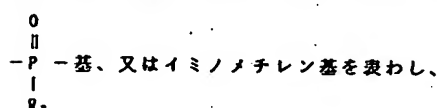
式中、 $R_1$  は脂肪族基または芳香族基を表わし、 $R_2$  は水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、カルバモイル基又はオキシカルボニル基を表わし、 $G_1$

本発明の含窒素ヘテロ環化合物は、感光材料中に添加して用いても、現像液に添加して用いても、あるいは両方に添加して用いてもよい。

感光材料に添加する場合、これらの含窒素ヘテロ環化合物は、ハロゲン化銀乳剤層もしくはその他の親水性コロイド層に添加することができる。添加量は、ハロゲン化銀1モル当り  $1.0 \times 10^{-4}$  モル  $\sim 1.0 \times 10^{-1}$  モル、好ましくは  $1.0 \times 10^{-4}$  モル  $\sim 1.0 \times 10^{-2}$  モルが望ましい。これらの含窒素ヘテロ環化合物は、適当な水混和性有機溶媒、例えば、アルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。

また、既に良く知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイルに、酢酸エチルやミクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、

はカルボニル基、スルホニル基、スルホキシ基、



$A_1$ 、 $A_2$  はともに水素原子あるいは一方が水素原子で他方が置換もしくは無置換のアルキルスルホニル基、又は置換もしくは無置換のアリールスルホニル基、又は置換もしくは無置換のアシル基を表わす。

一般式(1)において、 $R_1$  で表される脂肪族基は好ましくは炭素数1~30のものであって、特に炭素数1~20の直鎖、分岐または環状のアルキル基である。ここで分岐アルキル基は其中に1つまたはその以上のヘテロ原子を含んだ飽和のヘテロ環を形成するように環化されていてもよい。またこのアルキル基は、アリール基、アルコキシ基、スルホキシ基、スルホンアミド基、カルボンアミド基等の置換基を有していてもよい。

一般式(1)において  $R_2$  で表される芳香族基は単環または2環のアリール基または不飽和ヘテ

ロ環基である。ここで不飽和ヘテロ環基は単環または2環のアリール基と縮合してヘテロアリール基を形成してもよい。

例えばベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ビリミジン環、イミダゾール環、ピラゾール環、キノリン環、イソキノリン環、ベンズイミダゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環等があるがなかでもベンゼン環を含むものが好ましい。

R<sub>1</sub>として特に好ましいものはアリール基である。

R<sub>1</sub>のアリール基または不飽和ヘテロ環基は置換されているともよく、代表的な置換基としては、例えばアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、置換アミノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、アリールオキシ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、スルフィニル基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、アルキルオキシカルボニル基、アリー

スルホニル基などの置換基を有していてもよい。

アリール基としては単環または2環のアリール基が好ましく、例えばベンゼン環を含むものである。このアリール基は、例えばハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、カルボキシ基、スルホ基、スルホニル基などで置換されているともよい。

アルコキシ基としては炭素数1~8のアルコキシ基のものが好ましく、ハロゲン原子、アリール基などで置換されているともよい。

アリールオキシ基としては単環のものが好ましく、また置換基としてはハロゲン原子などである。

アミノ基としては無置換アミノ基及び、炭素数1~10のアルキルアミノ基、アリールアミノ基が好ましく、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基などで置換されているともよい。

カルバモイル基としては、無置換カルバモイル基及び炭素数1~10のアルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基が好ましく、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基などで置

ルオキシカルボニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、カルボンアミド基、スルホンアミド基やカルボキシ基、リン酸アミド基、ジアシルアミノ基、イミド基などが挙げられ、好ましい置換基としては直鎖、分岐または環状のアルキル基（好ましくは炭素数1~20のもの）、アラルキル基（好ましくはアルキル部分の炭素数が1~3の単環または2環のもの）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1~20のもの）、置換アミノ基（好ましくは炭素数1~20のアルキル基で置換されたアミノ基）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数2~30を持つもの）、スルホンアミド基（好ましくは炭素数1~30を持つもの）、ウレイド基（好ましくは炭素数1~30を持つもの）、リン酸アミド基（好ましくは炭素数1~30のもの）などである。

一般式(1)においてR<sub>2</sub>で表わされるアルキル基としては、好ましくは炭素数1~4のアルキル基であって、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基、スルホ基、アルコキシ基、フェニル基、

置換されているともよい。

オキシカルボニル基としては、炭素数1~10のアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基が好ましく、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基などで置換されているともよい。

R<sub>2</sub>で表わされる基のうち好ましいものは、G<sub>1</sub>がカルボニル基の場合には、水素原子、アルキル基（例えば、メチル基、トリフルオロメチル基、3-ヒドロキシプロピル基、3-メタンスルホンアミドプロピル基、フェニルスルホニルメチル基など）、アラルキル基（例えば、o-ヒドロキシベンジル基など）、アリール基（例えば、フェニル基、3,5-ジクロロフェニル基、o-メタンスルホンアミドフェニル基、4-メタンスルホニルフェニル基など）などであり、特に水素原子が好ましい。

またG<sub>2</sub>がスルホニル基の場合には、R<sub>2</sub>はアルキル基（例えば、メチル基など）、アラルキル基（例えば、o-ヒドロキシフェニルメチル基など）、アリール基（例えば、フェニル基など）ま

たは置換アミノ基(例えば、ジメチルアミノ基など)などが好ましい。

G<sub>1</sub>がスルホキシ基の場合、好ましいR<sub>2</sub>はシアノベンジル基、メチルチオベンジル基などであ

り、G<sub>1</sub>が $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P} \end{array} \text{R}_2$ 基の場合には、R<sub>2</sub>としてはメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基、フェニル基が好ましく、特に、フェノキシ基が好適である。

G<sub>1</sub>がN-置換または無置換イミノメチレン基の場合、好ましいR<sub>2</sub>はメチル基、エチル基、置換または無置換のフェニル基である。

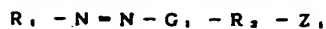
R<sub>2</sub>の置換基としては、R<sub>1</sub>に関して列挙した置換基が適用できる。

一般式(1)のGとしてはカルボニル基が最も好ましい。

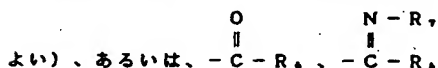
又、R<sub>2</sub>はG<sub>1</sub>-R<sub>2</sub>部分を残余分子から分裂させ、-G<sub>1</sub>-R<sub>2</sub>部分の原子を含む環式構造を生成させる環化反応を生起するようなものであってもよく、具体的には一般式(a)で表わすこと

Z<sub>1</sub>で環式構造が生成可能なものである。

さらに詳細には、Z<sub>1</sub>は一般式(1)ヒドラジン化合物が酸化するにより次の反応中間体を生成したときに容易にG<sub>1</sub>と求核反応し



R<sub>1</sub>-N=N基をG<sub>1</sub>から分裂させうる基であり、具体的にはOH、SHまたはNHR<sub>1</sub>。(R<sub>1</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基、-COR<sub>1</sub>、または-SO<sub>2</sub>R<sub>1</sub>であり、R<sub>1</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基などを表す)、COOHなどのようにG<sub>1</sub>と直接反応する官能基であつてもよく(ここで、OH、SH、NHR<sub>1</sub>、-COOHはアルカリ等の加水分解によりこれらの基を生成するように一時的に保護されていても



(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基またはヘテロ環基を表す)のように水酸イオンや亜硫酸イオン等のような求核剤を反応することでG<sub>1</sub>と反応することが可能にな

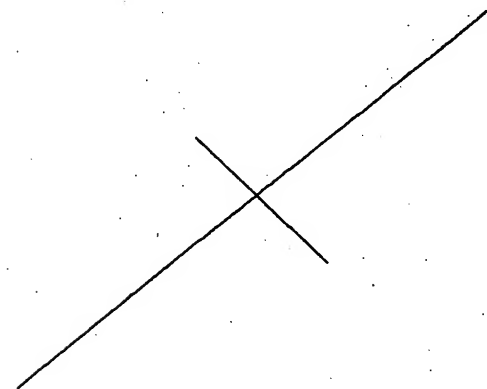
ができるようなものである。

一般式(a)



式中、Z<sub>1</sub>はG<sub>1</sub>に対し求核的に攻撃し、

G<sub>1</sub>-R<sub>1</sub>-Z<sub>1</sub>部分を残余分子から分裂させ得る基であり、R<sub>1</sub>はR<sub>1</sub>から水素原子1個除いたもので、Z<sub>1</sub>がG<sub>1</sub>に対し求核攻撃し、G<sub>1</sub>、R<sub>1</sub>、

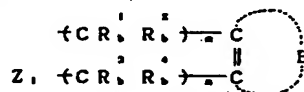


る官能基であつてもよい。

また、G<sub>1</sub>、R<sub>1</sub>、Z<sub>1</sub>で形成される環としては5員または6員のものが好ましい。

一般式(a)で表されるもののうち、好ましいものとしては一般式(b)及び(c)で表されるものを挙げることができる。

一般式(b)



式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は水素原子、アルキル基(好ましくは炭素数1~12のもの)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~12のもの)、アリール基(好ましくは炭素数6~12のもの)などを表し、同じでも異なってもよい。Bは置換基を有してもよい5員環または6員環を完成するのに必要な原子であり、m、nは0または1であり、(n+m)は1または2である。

Bで形成される5員環または6員環としては、例えば、シクロヘキセン環、シクロヘブテン環、ベ



ンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、キノリン環などである。

Z<sub>1</sub> は一般式 (a) と同義である。

一般式 (c)



式中、R<sub>1</sub><sup>\*</sup>、R<sub>2</sub><sup>\*</sup> は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基またはハロゲン原子などを表し、同じでも異なってもよい。

R<sub>3</sub><sup>\*</sup> は水素原子、アルキル基、アルケニル基、またはアリール基を表す。

p は 0 または 1 を表し、q は 1 ~ 4 を表す。

R<sub>1</sub><sup>\*</sup>、R<sub>2</sub><sup>\*</sup> および R<sub>3</sub><sup>\*</sup> は Z<sub>1</sub> が G<sub>1</sub> へ分子内求核攻撃し得る構造の限りにおいて互いに結合して環を形成してもよい。

R<sub>1</sub><sup>\*</sup>、R<sub>2</sub><sup>\*</sup> は好ましくは水素原子、ハロゲン原子、またはアルキル基であり、R<sub>3</sub><sup>\*</sup> は好ましくは

ラー等の不動性写真用添加剤において常用されているバラスト基が組み込まれているものでもよい。バラスト基は 8 以上の炭素数を有する写真性に対して比較的不活性な基であり、例えばアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アルキルフェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基などの中から選ぶことができる。

一般式 (I) の R<sub>1</sub> または R<sub>2</sub> はその中にハロゲン化銀粒子表面に対する吸着を強める基が組み込まれているものでもよい。かかる吸着基としては、チオ尿素基、複素環チオアミド基、メルカプト複素環基、トリアゾール基などの米国特許第 4, 385, 108 号、同 4, 459, 347 号、特開昭 59-195, 233 号、同 59-200, 231 号、同 59-201, 045 号、同 59-201, 046 号、同 59-201, 047 号、同 59-201, 048 号、同 59-201, 049 号、特開昭 61-170, 733 号、同 61-270, 744 号、同 62-948 号、特開昭 62-67, 508 号、同 62-67, 501 号、

アルキル基またはアリール基である。

q は好ましくは 1 ~ 3 を表し、q が 1 のとき p は 0 または 1 を、q が 2 のとき p は 0 または 1 を、q が 3 のとき p は 0 または 1 を表し、q が 2 また

は 3 のとき CR<sub>1</sub><sup>\*</sup> R<sub>2</sub><sup>\*</sup> は同一でも異なってもよい。

Z<sub>1</sub> は一般式 (a) と同義である。

A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> は水素原子、炭素数 20 以下のアルキルスルホニル基およびアリールスルホニル基

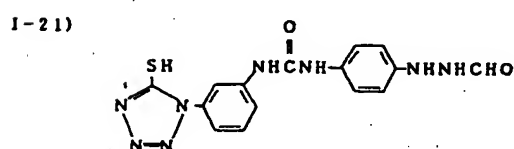
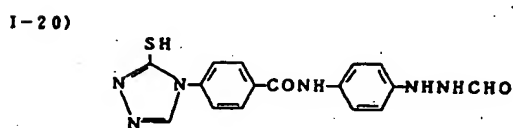
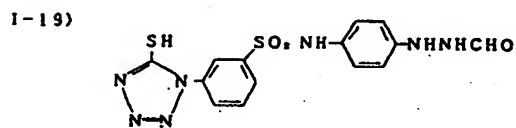
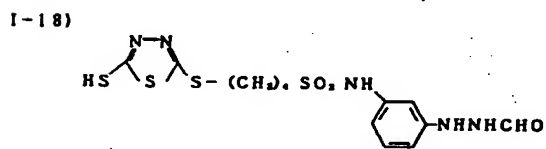
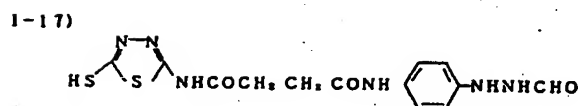
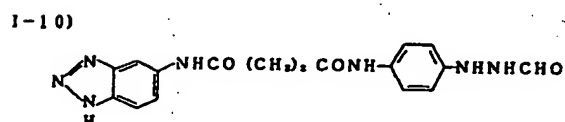
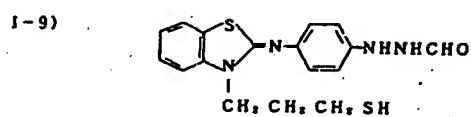
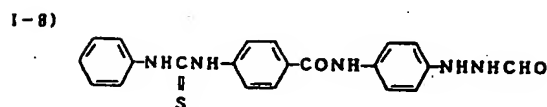
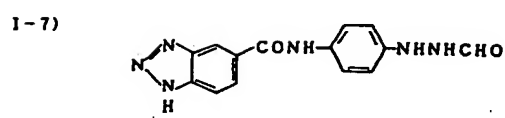
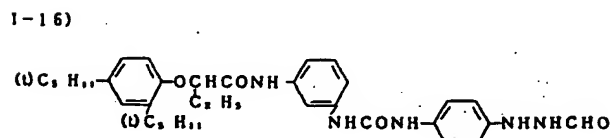
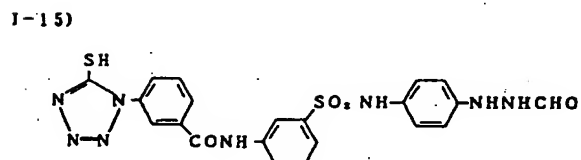
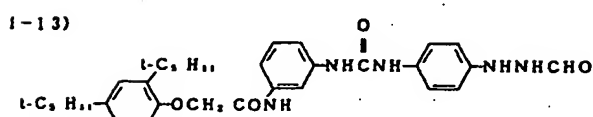
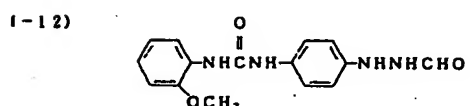
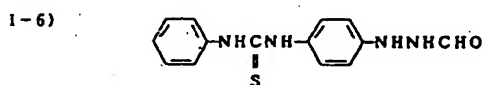
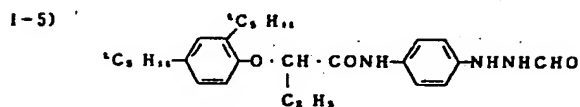
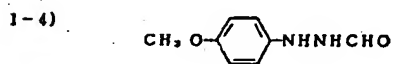
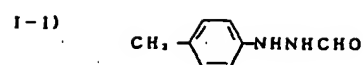
(好ましくはフェニルスルホニル基又はヘメットの置換基定数の和が -0.5 以上となるように置換されたフェニルスルホニル基)、炭素数 20 以下のアシル基 (好ましくはベンゾイル基、又はヘメットの置換基定数の和が -0.5 以上となるように置換されたベンゾイル基、あるいは直鎖又は分岐状又は環状の無置換及び置換脂肪族アシル基 (置換基としては例えばハロゲン原子、エーテル基、スルホンアミド基、カルボンアミド基、水酸基、カルボキシ基、スルホン酸基が挙げられる。))

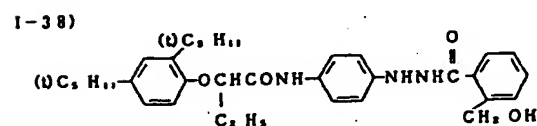
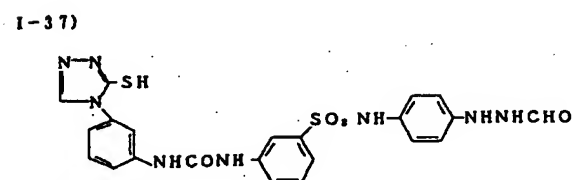
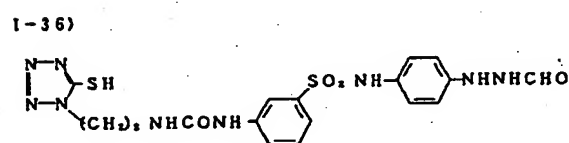
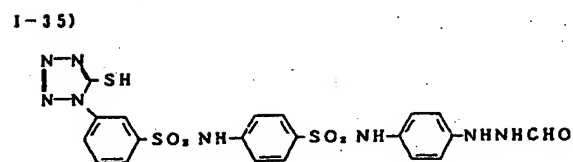
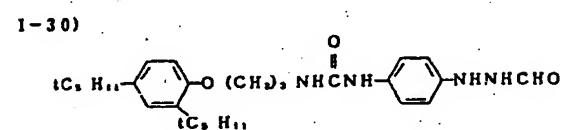
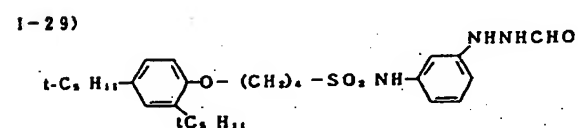
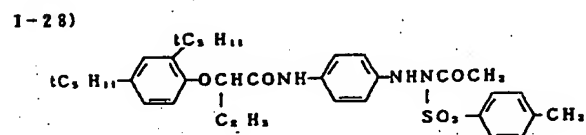
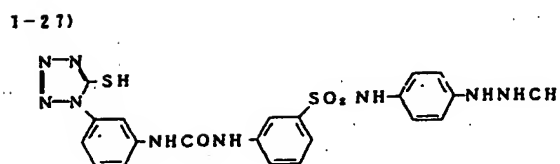
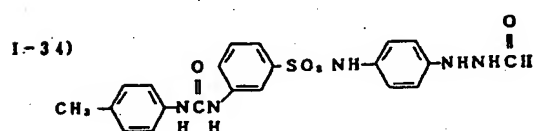
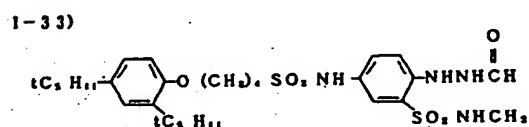
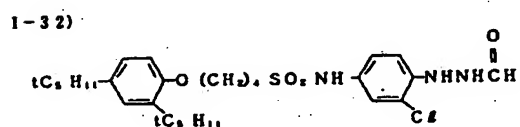
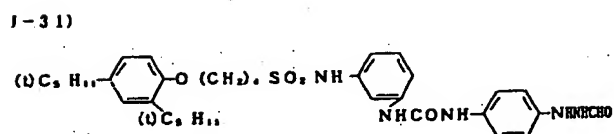
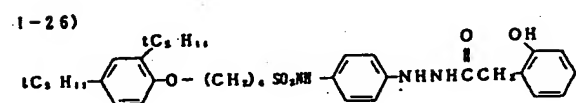
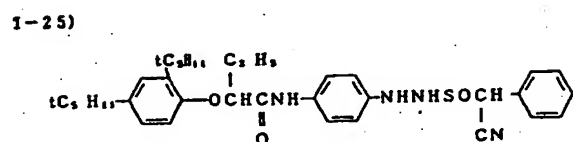
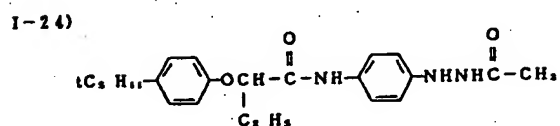
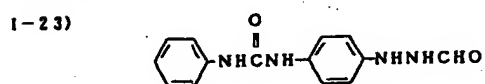
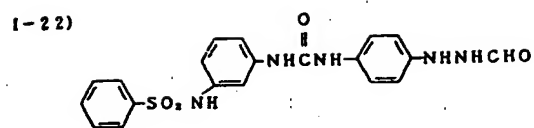
A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> としては水素原子が最も好ましい。

一般式 (I) の R<sub>1</sub> または R<sub>2</sub> はその中にカブ

同 62-67, 510 号に記載された基があげられる。

一般式 (I) で示される化合物の具体例を以下に示す。但し本発明は以下の化合物に限定されるものではない。

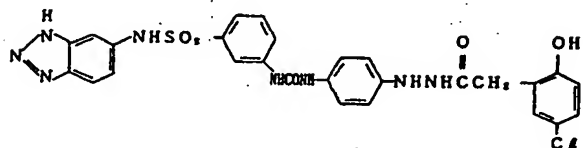




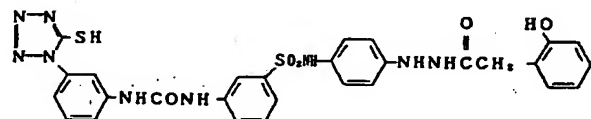
I-39)



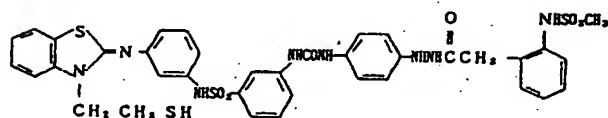
I-40)



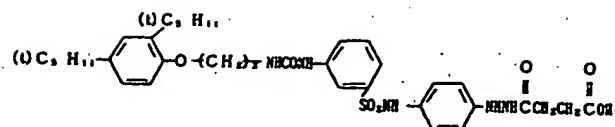
I-41)



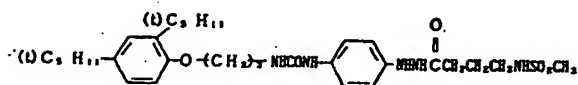
I-42)



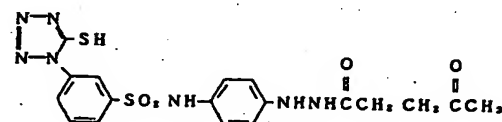
I-43)



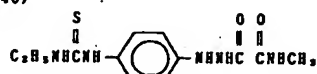
I-44)



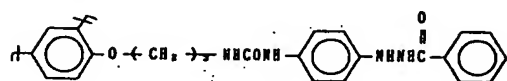
I-45)



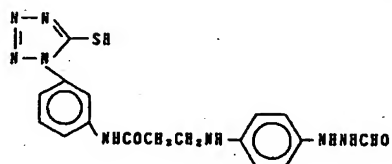
I-46)



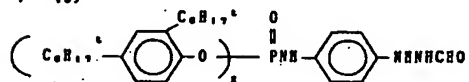
I-47)



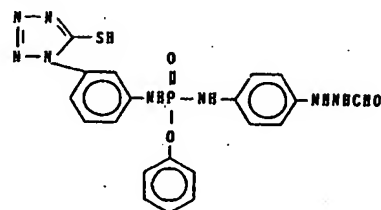
I-48)



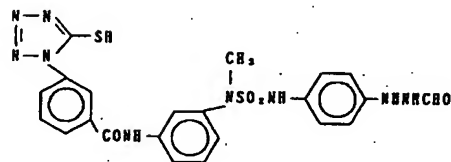
I-49)



I-50)



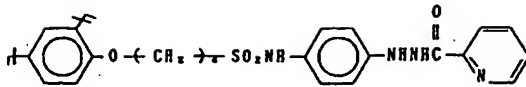
I-51)



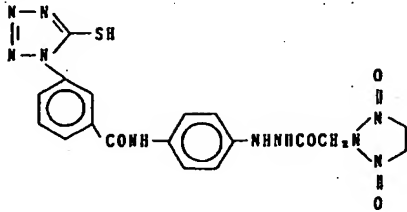
I-52)



1-53)



1-54)



本発明に用いられるヒドラジン誘導体としては、上記のものの他に、RESEARCH DISCLOSURE I ten 23516 (1983年11月号、p.346)およびそこに引用された文献の他、米国特許4,080,207号、同4,269,929号、同4,276,364号、同4,278,748号、同4,385,108号、同4,459,347号、同4,560,638号、同4,478,928

339号、同63-179,760号、同63-229,163号、特願平1-18,377号、同1-18,378号、同1-18,379号、同1-15,755号、同1-16,814号、同1-40,792号、同1-42,615号、同1-42,616号に記載されたものを用いることができる。

本発明において、ヒドラジン誘導体を写真感光材料中に含有させるときには、ハロゲン化銀乳剤層に含有させるのが好ましいがそれ以外の非感光性の親水性コロイド層(例えば保護層、中間層、フィルター層、ハレーション防止層など)に含有

号、英国特許2,011,391B、特開昭60-179734号、同62-270,948号、同63-29,751号、特開昭61-170,733号、同61-270,744号、同62-948号、EP217,310号、特願昭61-175,234号、同61-251,482号、同61-268,249号、同61-276,283号、同62-67528号、同62-67,509号、同62-67,510号、同62-58,513号、同62-130,819号、同62-143,467号、同62-166,117号、またはUS4,686,167号、特開昭62-178,246号、特開昭63-234,244号、同63-234,245号、同63-234,246号、同63-294,552号、同63-306,438号、特願昭62-166,117号、同62-247,478号、同63-105,682号、同63-114,118号、同63-110,051号、同63-114,119号、同116,239号、同63-147,

させてもよい。具体的には使用する化合物が水溶性の場合には水溶液として、また難水溶性の場合にはアルコール類、エステル類、ケトン類などの水と混和しうる有機溶媒の溶液として、親水性コロイド溶液に添加すればよい。ハロゲン化銀乳剤層に添加する場合は化学熟成の開始から塗布前までの任意の時期に行ってもよいが、化学熟成終了後から塗布前の間に添加するのが好ましい。特に塗布のために用意された塗布液中に添加するのがよい。

本発明のヒドラジン誘導体の含有量はハロゲン化銀乳剤の粒子径、ハロゲン組成、化学増感の方法と程度、該化合物を含有させる層とハロゲン化銀乳剤層の関係、カブリ防止化合物の種類などに応じて最適な量を選択することが望ましく、その選択のための試験の方法は当業者のよく知るところである。通常は好ましくはハロゲン化銀1モル当たり $10^{-6}$ モルないし $1 \times 10^{-1}$ モル、特に $10^{-3}$ ないし $4 \times 10^{-2}$ モルの範囲で用いられる。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は塩化銀、

塩化銀、沃臭化銀、沃塩臭化銀等との組成でもかまわない。

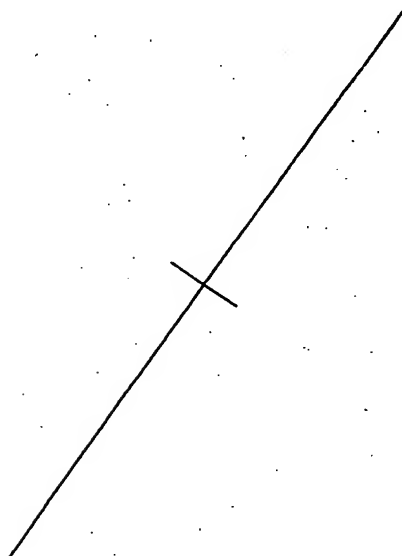
本発明に用いられるハロゲン化銀の平均粒子サイズは微粒子（例えば  $0.7\mu$  以下）の方が好ましく、特に  $0.5\mu$  以下が好ましい。粒子サイズ分布は基本的には制限はないが、単分散である方が好ましい。ここでいう単分散とは重量もしくは粒子数で少なくともその95%が平均粒子サイズの $\pm 40\%$ 以内の大きさを持つ粒子群から構成されていることをいう。

写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は立方体、八面体のような規則的 (regular) な結晶体を有するものでもよく、また球状、板状などの変形的 (irregular) な結晶を持つもの、あるいはこれらの結晶形の複合形を持つものであってもよい。

ハロゲン化銀粒子は内部と表層が均一な相から成っていても、異なる相からなっているもよい。別々に形成した2種以上のハロゲン化銀乳剤を混合して使用してもよい。

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤にはハロゲン

化銀粒子の形成または物理熟成の過程においてカドミウム塩、亜硫酸塩、鉛塩、タリウム塩、ロジウム塩もしくはその錯塩、イリジウム塩もしくはその錯塩などを共存させてもよい。



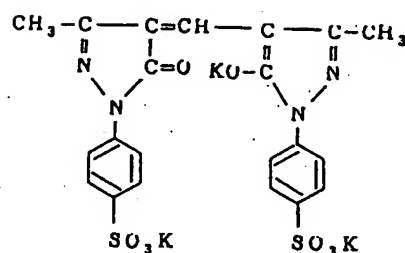
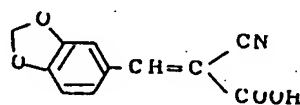
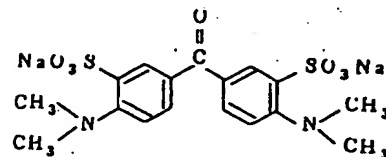
本発明の乳剤層又は、その他の親水性コロイド層に、フィルター染料として、あるいはイラジエーション防止その他、種々の目的で、水溶性染料を含有してもよい。フィルター染料としては、写真感度をさらに低めるための染料、好ましくは、ハロゲン化銀の固有感度域に分光吸収強大を有する紫外線吸収剤や、明室感光材料として取り扱われる際のセーフライト光に対する安全性を高めるための、主として  $350\text{nm} \sim 600\text{nm}$  の領域に実質的な光吸収をもつ染料が用いられる。

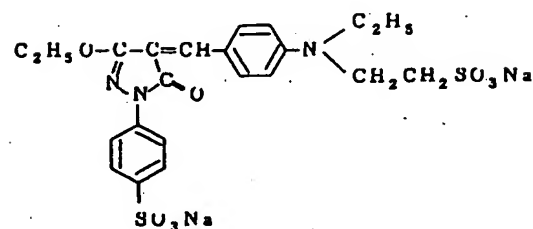
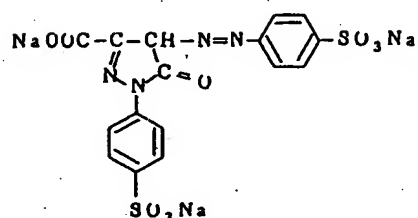
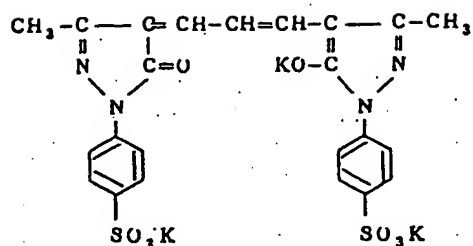
これらの染料は、目的に応じて乳剤層に添加するか、あるいはハロゲン化銀乳剤層の上部、即ち、支持体に関してハロゲン化銀乳剤層より遠くの非感光性親水性コロイド層に媒染剤とともに添加して固定して用いるのが好ましい。

染料のモル吸光係数により異なるが、通常  $10^2 \text{ g/m}^2 \sim 10^4 \text{ g/m}^2$  の範囲で添加される。好ましくは  $50 \text{ mg} \sim 500 \text{ mg/m}^2$  である。

染料の具体例は特願昭61-209169号に

詳しく記載されているが、いくつかを次にあげる。





セルロース、セルロース硫酸エステル類等の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体などの糖誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。

ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンを用いてもよく、ゼラチン加水分解物、ゼラチン酵素分解物も用いることができる。

本発明の方法で用いるハロゲン化銀乳剤は化学増感されていなくてもよいが、化学増感されていてもよい。ハロゲン化銀乳剤の化学増感の方法として、硫黄増感、還元増感及び貴金属増感法が知られており、これらのいずれをも単独で用いても、又併用して化学増感してもよい。

貴金属増感法のうち金増感法はその代表的なもので金化合物、主として金錯塩を用いる。金以外

上記染料は適当な溶媒（例えば水、アルコール（例えばメタノール、エタノール、プロパノールなど）、アセトン、メチルセロソルブ、など、あるいはこれらの混合溶媒）に溶解して本発明の非感光性の親水性コロイド層用塗布液中に添加される。

写真乳剤の結合剤または保護コロイドとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。たとえばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチル

の貴金属、たとえば白金、パラジウム、イリジウム等の錯塩を含有しても差支えない。その具体例は米国特許2,448,060号、英国特許618,061号などに記載されている。

硫黄増感剤としては、ゼラチン中に含まれる硫黄化合物のほか、種々の硫黄化合物、たとえばチオ硫酸塩、チオ尿素類、チアゾール類、ローダニン類等を用いることができる。

還元増感剤としては第一すず塩、アミン類、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物などを用いることができる。

本発明で用いられるハロゲン化銀乳剤層には、公知の分光増感色素を添加してもよい。

本発明の感光材料には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止しあるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちアゾール類たとえばベンゾチアゾリウム塩、ニトロインダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、ブロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、

メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトチアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾチアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、など；メルカプトピリミジン類；メルカプトトリアジン類；たとえばオキサゾリンチオンのようなチオケト化合物；アザインデン類、たとえばトリアザインデン類、テトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1, 3, 3a, 7）テトラアザインデン類）、ペンタアザインデン類など；ベンゼンチオスルホン酸、ベンゼンチオスルフィン酸、ベンゼンチオスルホン酸アミド等のようなカブリ防止剤または安定剤として知られた多くの化合物を加えることができる。これらのものの中で、好ましいのはベンゾトリアゾール類（例えば、5-メチルベンゾトリアゾール）及びニトロインダゾール類（例えば5-ニトロインダゾール）である。また、これらの化合物を処理液に含有させてもよい。

本発明の写真感光材料には、写真乳剤層その他の親水性コロイド層に無機または有機の硬膜剤を含有してよい。例えばクロム塩（クロムミョウバン、

など）、アルデヒド類、グルタルアルデヒドなど）、N-メチロール化合物（ジメチロール尿素、など）、ジオキサン誘導体、活性ビニル化合物（1, 3, 5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-5-トリアジン、1, 3-ビニルスルホニル-2-プロパノールなど）、活性ハロゲン化合物（2, 4-ジクロル-6-ヒドロキシ-5-トリアジンなど）、ムコハロゲン酸類、などを単独または組み合わせて用いることができる。

本発明を用いて作られる感光材料の写真乳剤層または他の親水性コロイド層には塗布助剤、帯電防止、スベリ性改良、乳化分散、接着防止及び写真特性改良（例えば、現像促進、硬調化、増感）等種々の目的で、種々の界面活性剤を含んでもよい。

例えばサポニン（ステロイド系）、アルキレンオキサイド誘導体（例えばポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコール縮合物、ポリエチレングリコールアルキルエーテル類又はポリエチレングリコールアルキ

ルアリールエーテル類、ポリエチレングリコールエステル類、ポリエチレングリコールソルビタンエステル類、ポリアルキレングリコールアルキルアミン又はアミド類、シリコンのポリエチレンオキサイド付加物類）、グリシドール誘導体（例えばアルゲニルコハク酸ポリグリセリド、アルキルフェノールポリグリセリド）、多価アルコールの脂肪酸エステル類、糖のアルキルエステル類などの非イオン性界面活性剤；アルキルカルボン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル類、アルキルリン酸エステル類、N-アシル-N-アルキルタウリン類、スルホコハク酸エステル類、スルホアルキルポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル類などのような、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基、硫酸エステル基、リン酸エステル基等の酸性基を含むアニオン界面活性剤；アミノ酸類、アミノアルキルスルホン酸類、アミノアルキル硫酸又はリ

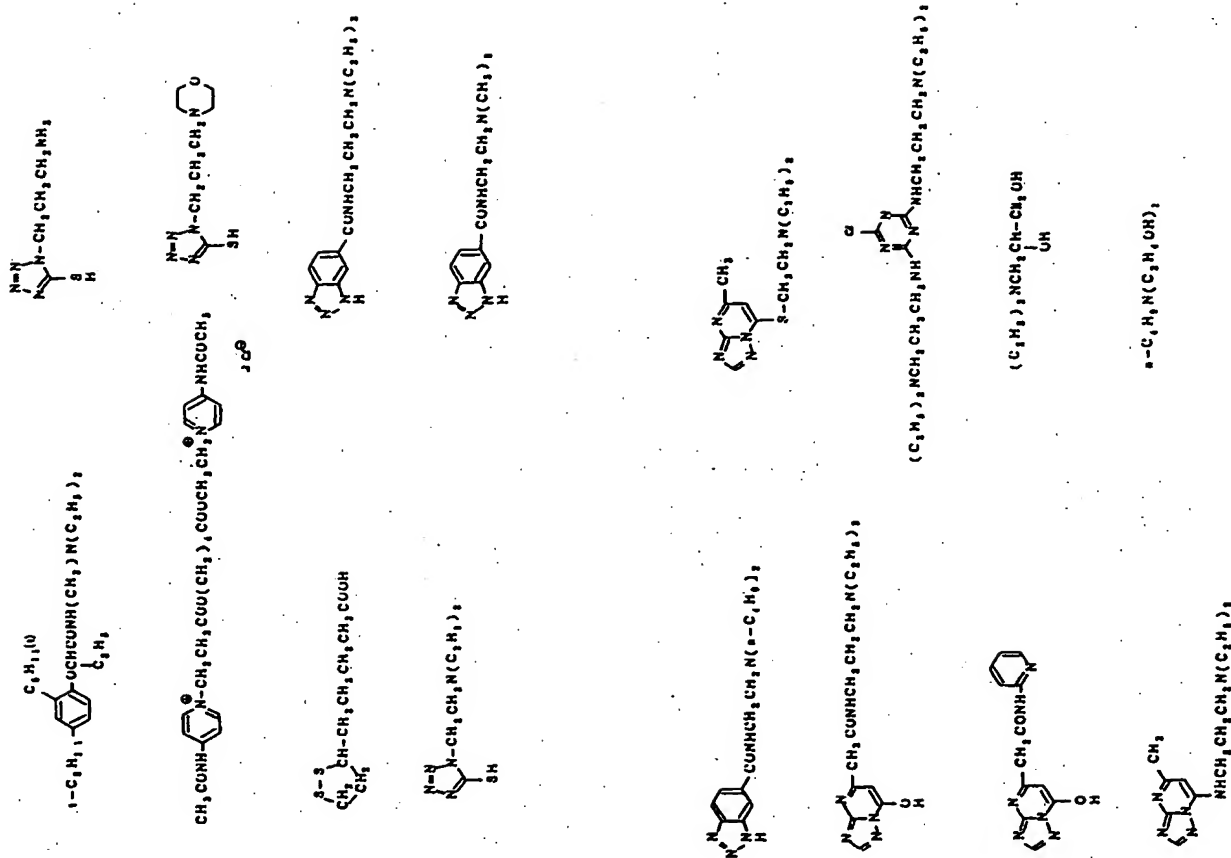
ン酸エステル類、アルキルベタイン類、アミノオキシド類などの両性界面活性剤；アルキルアミン塩類、脂肪族あるいは芳香族第4級アンモニウム塩類、ピリジニウム、イミダゾリウムなどの複素環第4級アンモニウム塩類、及び脂肪族又は複素環を含むホスホニウム又はスルホニウム塩類などのカチオン界面活性剤を用いることができる。

特に本発明において好ましく用いられる界面活性剤は特公昭58-9412号公報に記載された分子量600以上のポリアルキレンオキサイド類である。又、寸度安定性の為にポリアルキルアクリレート of 如きポリマーラテックスを含有せしめることができる。

本発明に用いるのに適した現像促進剤あるいは造核伝染現像の促進剤としては、特開昭53-77616、同54-37732、同53-137133、同60-140340、同60-14959、などに開示されている化合物の他、N又はS原子を含む各種の化合物が有効である。

次に具体例を列挙する。





これらの促進剤は、化合物の種類によつて最適添加量が異なるが  $1.0 \times 10^{-3} \sim 0.5g/m^2$ 、好ましくは  $5.0 \times 10^{-3} \sim 0.1g/m^2$  の範囲で用いるのが望ましい。これらの促進剤は適当な溶媒 ( $H_2O$ ) メタノールやエタノールなどのアルコール類、アセトン、ジメチルホルムアミド、メチルセルソルブなど) に溶解して塗布液に添加される。

これらの添加剤を複数の種類を併用してもよい。

本発明のハロゲン化銀感光材料を用いて超硬調の写真特性を得るには、従来の伝染現像液や米国特許第2,419,975号に記載されたpH1.3に近い高アルカリ現像液を用いる必要はなく、安定な現像液を用いることができる。

すなわち、本発明のハロゲン化銀感光材料は、保恒剤としての亜硫酸イオンを $0.15$ モル/ℓ以上含み、 $\text{pH}10.5 \sim 12.3$ 、特に $\text{pH}11.0 \sim 12.0$ の現像液によつて十分に超硬調のネガ画像を得ることができる。

本発明の方法において用いる現像主薬には特

別な制限はなく、例えばジヒドロキシベンゼン類（例えばハイドロキノン）、3-ピラゾリドン類（例えばノーフエニル-3-ピラゾリドン、4,4'-ジメチル-ノーフエニル-3-ピラゾリドン）、アミノフェノール類（例えばN-メチル-p-アミノフェノール）などを単独あるいは組み合わせてもいいことができる。

本発明のハログゲン化銀感光材料は特に、主現像主薬としてジヒドロキシベンゼン類を、補助現像主薬として $\gamma$ -ピラゾリドン類またはアミノフェノール類を含む現像液で処理されるのに適している。好ましくはこの現像液においてジヒドロキシベンゼン類は $0.05 \sim 0.5$ モル/l、 $\gamma$ -ピラゾリドン類またはアミノフェノール類は $0.06$ モル/l以下の範囲で併用される。

また米国特許4269929号に記載されているように、アミン類を現像液に添加することによつて現像速度を高め、現像時間の短縮化を実現することもできる。

現像液にはその他、アルカリ金属の亜硫酸塩、

炭酸塩、ホウ酸塩、及びリン酸塩の如きpH緩衝剤、臭化物、沃化物、及び有機カブリ防止剤（特に好ましくはニトロインダゾール類またはベンゾトリアゾール類）の如き現像抑制剤ないし、カブリ防止剤などを含むことができる。又必要に応じて、硬水軟化剤、溶解助剤、色調剤、現像促進剤、界面活性剤（とくに好ましくは前述のポリアルキレンオキサイド類）、消泡剤、硬膜剤、フィルムの銀汚れ防止剤（例えば2-メルカプトベンズイミダゾールスルホン酸類など）を含んでもよい。

定着液としては一般に用いられる組成のものをを用いることができる。定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩のほか、定着剤としての効果が知られている有機硫黄化合物を用いることができる。定着液には硬膜剤として水溶性アルミニウム塩などを含んでもよい。

本発明の方法における処理温度は普通15°Cから30°Cの間に選ばれる。

写真処理には自動現像機を用いるのが好ましいが、本発明の方法により、感光材料を自動現像機

に入れてから出てくるまでのトータルの処理時間を90秒〜120秒に設定しても、充分に超硬調のネガ階調の写真特性が得られる。

本発明の現像液には銀汚れ防止剤として特開昭56-24,347号に記載の化合物を用いることができる。現像液中に添加する溶解助剤として特開昭60-109,743号に記載の化合物を用いることができる。さらに現像液に用いるpH緩衝剤として特開昭60-93,433号に記載の化合物あるいは特開昭61-28708に記載の化合物を用いることができる。

以下実施例により、本発明を詳しく説明する。

#### 実施例1

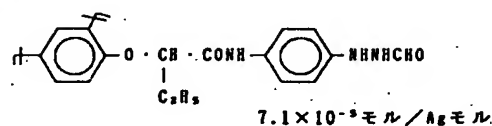
##### （感光性乳剤の調製）

50℃に保ったゼラチン水溶液に銀1モル当り $4 \times 10^{-3}$ モルの6塩化イリジウム（Ⅲ）カリおよびアンモニアの存在下で、硝酸銀水溶液と沃化カリウム、臭化カリウムの水溶液を同時に60分間で加えその間のpAgを7.8に保つことにより、平均粒子サイズ0.28 $\mu$ で、平均ヨウ化銀含有量0.3モル%の立方体単分散乳剤を調製した。この乳剤をフロキュレーション法により、脱塩を行いその後、銀1モル当り40gの不活性ゼラチンを加えた後50℃に保ち増感色素として5,5'-ジクロロ-9-エチル-3,3'-ビス（3-スルホプロピル）オキサカルボシアニンと、銀1モル当り $10^{-3}$ モルのKI溶液に加え、15分間経時させた後降温した。

##### （感光乳剤層の塗布）

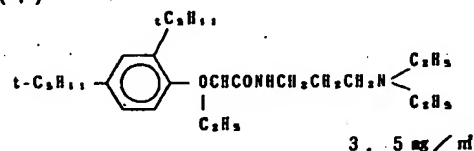
この乳剤を再溶解し、40℃にて、次のヒドラジン誘導体を添加し、メチルヒドロキノジ0.02モル/Agモル、表1に示した本発明の含量

素へテロ環化合物、

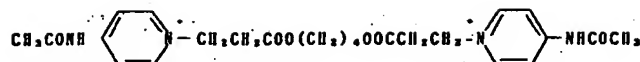


更に5-メチルベンズトリアゾール、4-ヒドロキシ-1,3,3a,7-テトラザインデン、下記化合物（イ）、（ロ）及びゼラチンに対して30wt%のポリエチルアクリレート及びゼラチン硬化剤として下記化合物（ハ）を添加し、塩化ビニリデン共重合体からなる下塗層（0.5 $\mu$ ）を有するポリエチレンテレフタレートフィルム（150 $\mu$ ）上に銀量3.4g/m<sup>2</sup>となるよう塗布した。

##### （イ）



(ロ)



15.0 mg/ml

(ハ)

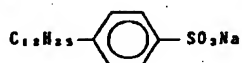


ゼラチンに対して2.0 wt %

## (保護層の塗布)

この上に保護層として、ゼラチン1.5 g/ml、ポリメチルメタクリレート粒子(平均粒径2.5 μ)0.3 g/ml、下記の方法で作成したA g C 微粒子(0.08 μ)をA g 量で0.3 g/mlになるように、次の界面活性剤を用いて塗布した。

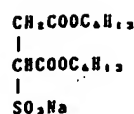
## 界面活性剤



37 mg/ml

「4」が実用可能で、「3」が実用可能な限界レベルであり、「2」、「1」は実用不可能な品質である。

結果を表2に示した。本発明のサンプルは、高い網点品質をもち、また網階調の広い網点画像を与えた。



37 mg/ml



2.5 mg/ml

これらの試料を、3200°Kのタンダステン光で光学クサビおよびコンタクトスクリーン(富士フィルム、150 Lチエーンドット型)を通して露光後、次の現像液-Iで34°30秒間現像し、定着、水洗、乾燥した。

得られたサンプルの網階調の測定結果を表1に示した。網階調は次式で表わした。

\* 網階調 = 95%の網点面積率を与える露光量

(log E 95%) - 5%の網点面積率を与える

露光量 (log E 5%)

網点品質は、視覚的に5段階評価した。5段階評価は、「5」が最も良く、「1」が最も悪い品質を示す。製版用網点原版としては、「5」、

## 現 像 液 - I

ハイドロキノン	50.0 g
N-メチル-p-アミノフェノール	0.3 g
水酸化ナトリウム	18.0 g
5-スルホサリチル酸	55.0 g
亜硫酸カリウム	110.0 g
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	1.0 g
臭化カリウム	10.0 g
5-メチルベンゾトリアゾール	0.4 g
2-メルカプトベンツイミダゾール-5-スルホン酸	0.3 g
3-(5-メルカプトテトラゾール)ベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.2 g
N-n-ブチルジエタノールアミン	15.0 g
トルエンスルホン酸ナトリウム	8.0 g
水を加えて1 ℓ	1 ℓ
pH=11.6に合わせる(水酸化カリウムを加えて)	pH 11.6

表 1

試料名	含窒素化合物		写真性	
	種類	添加量 ( $\mu\text{g}/\text{AgCl}$ )	網階調	網点品質
比較例-1	—	—	1. 23	3
本発明-1	例示化合物 14	$3.0 \times 10^{-3}$	1. 29	4
" -2	" 24	"	1. 28	4
" -3	" 25	"	1. 28	4
" -4	" 31	"	1. 28	4
" -5	" 32	"	1. 30	4
" -6	" 35	"	1. 32	4
" -7	" 40	"	"	4

ング安定性の点で〔B〕や〔C〕で得られる写真性が〔A〕の写真性と差がないことが望ましい。表-2の結果からわかるように本発明の化合物を用いると、処理ランニング安定性が思いもかけず良くなった。

表 2

サンプル No	処理ランニング安定性	
	空気疲労液 ( $\Delta S_{a-a'}$ )	大量処理疲労液 ( $\Delta S_{c-a'}$ )
比較例-1	+0.15	-0.27
本発明-1	+0.06	-0.09
" -2	+0.05	-0.09
" -3	+0.07	-0.09
" -4	+0.04	-0.07
" -5	+0.03	-0.07
" -6	+0.04	-0.08
" -7	+0.04	-0.09

$\Delta S_{a-a'}$  : 空気疲労液で現像した時の感度 ( $S_a$ ) と、新鮮液で現像した時の感度 ( $S_{a'}$ ) の差

$\Delta S_{c-a'}$  : 大量処理疲労液で現像した時の感度 ( $S_c$ ) と新鮮液で現像した時の感度 ( $S_{a'}$ ) の差。

## 実施例-2

実施例-1のサンプルを実施例-1と同様に露光後、製版用自動現像機 F G 6 6 0 F 型 (富士写真フィルム製) に、実施例-1の現像液-1を充填し、次の3条件で34℃で30秒現像し、定着、水洗、乾燥した。

(A) 自動現像機に充填した現像液の温度が34℃に達したのち、直ちに現像処理を行う。

(新鮮液による現像)

(B) 自動現像機に現像液を充填したまま、4日間放置した液で現像処理を行う。(空気疲労液による現像)

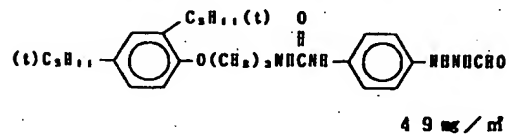
(C) 自動現像機に現像液を充填したのち、富士フィルム GRANDEX GA-100 フィルムを50.8cm×61.0cmのサイズで50%の面積が現像されるように露光し、1日に200枚処理し、5日間繰り返し液で現像処理を行う。処理枚数1枚当り現像液-1を100cc補充する。(大量処理疲労液による現像)

得られた写真製を表-2に示した。処理ランニ

## 実施例2

50℃に保ったゼラチン水溶液に銀1モル当り  $5.0 \times 10^{-3}$  モルの  $(\text{NH}_4)_2\text{RhCl}_6$  の存在下で、硝酸銀水溶液と塩化ナトリウム水溶液を同時に混合したのち、当業界でよく知られた方法にて、可溶性塩を除去したのちにゼラチンを加え、化学熱成せずに安定化剤として2-メチル-4-ヒドロキシ-1,3,3a,7-テトラアザインテンを添加した。この乳剤は平均粒子サイズが0.15 $\mu$ の立方晶形をした単分散乳剤であった。

この乳剤に次のヒドラジン化合物を添加し



ポリエチルアクリレートラテックスを固形分対ゼラチン30wt%添加し、硬膜剤として、1,3-ビニルスルホニル-2-プロパノールを加え、ポリエステル支持体上に3.8g/mlのAg量になる様に塗布した。ゼラチンは1.8g/mlであ

った。この上に保護層としてゼラチン1.5 g / mlと、マツト剤として、ポリメチルメタクリレート粒子（平均粒径2.5  $\mu$ ）0.3 g / ml、さらに塗布助剤として次の界面活性剤、安定剤、および紫外吸収染料を含む保護層を塗布し、乾燥した。

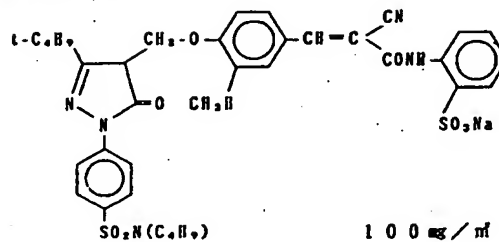
## 界面活性剤



## 安定剤



## 紫外吸収染料



このサンプルに大日本スクリーン製明室プリンターP-607で、第1図に示すような原稿を通して画像露光し38℃20秒、表3に示す本発明の現像液で現像処理し、定着、水洗、乾燥したのち、抜き文字画質の評価を行った。

抜き文字画質5とは第1図の如き原稿を用いて50%の網点面積が返し用感光材料上に50%の網点面積となる様な適正露光した時30  $\mu$ m巾の文字が再現される画質を言い非常に良好な抜き文字画質である。一方抜き文字画質1とは同様な適正露光を与えた時150  $\mu$ m巾以上の文字しか再現することのできない画質を言い良くない抜き文字画質であり、5と1の間に官能評価で4～2のランクを

設けた。3以上が実用し得るレベルである。

結果を表4に示した。本発明のサンプルは抜き文字画質が優れる。

表 3

	比較例	本発明 1	本発明 2	本発明 3	本発明 4	本発明 5	本発明 6
ハイドロキノン	50.0 g	・	・	・	・	・	・
N-メチル-p-アミノフェノール	0.3 g	・	・	・	・	・	・
水酸化ナトリウム	18.0 g	・	・	・	・	・	・
5-スルホサリチル酸	55.0 g	・	・	・	・	・	・
亜硫酸カリウム	110.0 g	・	・	・	・	・	・
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	1.0 g	・	・	・	・	・	・
臭化カリウム	10.0 g	・	・	・	・	・	・
5-メチルベンゾトリアゾール	0.4 g	・	・	・	・	・	・
2-メルカプトベンツイミダゾール-5-スルホン酸	0.3 g	・	・	・	・	・	・
3-(5-メルカプトテトラゾール)ベンゼンスルホン酸ナトリウム	0.2 g	・	・	・	・	・	・
N-n-ブチルジエタノールアミン	15.0 g	・	・	・	・	・	・
本発明の含窒素ヘテロ環化合物	—	例示化合物 14 $2.0 \times 10^{-5} \text{ g}$	15	24	25	26	27
トルエンスルホン酸ナトリウム	8.0 g	・	・	・	・	・	・
水を加えて 1 l	1 l	・	・	・	・	・	・
pH=11.6に合わせる(水酸化カリウムを加えて)	pH 11.6	・	・	・	・	・	・

表 4

現像液	含窒素ヘテロ環化合物	抜き文字西文字
比較例	—	3
本発明-1	例示化合物 14	4
・ -2	・ 15	4
・ -3	・ 24	4
・ -4	・ 25	5
・ -5	・ 26	5
・ -6	・ 27	4

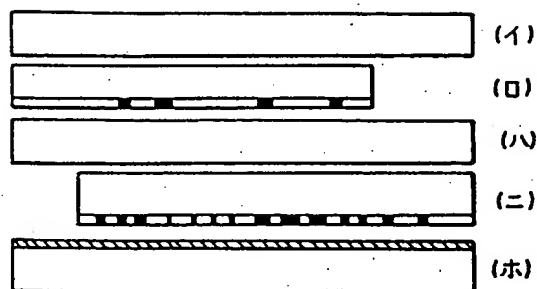
## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、重ね返しによる抜き文字西文字形成を行う場合の、露光時構成を示したものであり各符号は以下のものを示す。

- (イ) 透明もしくは半透明の貼りこみベース
- (ロ) 線画原稿(なお黒色部分は線画を示す)
- (ハ) 透明もしくは半透明の貼りこみベース
- (ニ) 網点原稿(なお黒色部分は網点を示す)
- (ホ) 返し用感光材料

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

## 第 1 図



# 手続補正書

平成 / 年 月 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 平成 / 年 特 願 第 1,283,86 号

2. 発明の名称 画像形成法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
名 称 (520)富士写真フイルム株式会社  
代表者 大 西 實

連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号

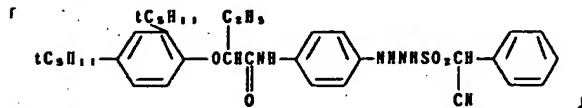
富士写真フイルム株式会社 東京本社  
電話 (406) 2537

方式  
審 査

(四)

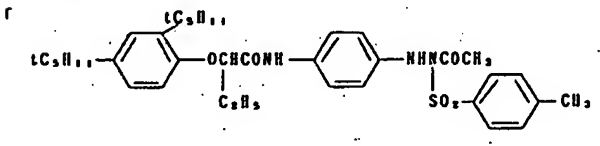
特  
1. 9. 11

4) 第35頁の1-25)の化学構造式を



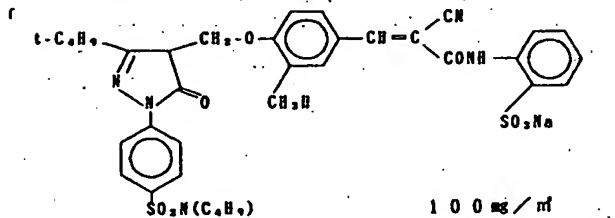
と補正する。

5) 第36頁の1-28)の化学構造式を



と補正する。

6) 第76頁の化学構造式



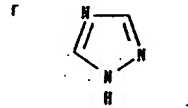
」を

4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

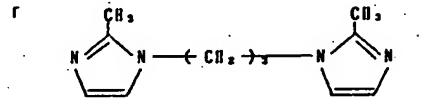
明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下記の通り補正する。

1) 第12頁の5.の化学構造式中を



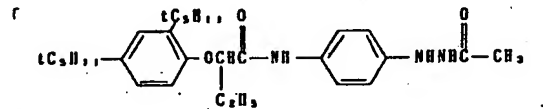
と補正する。

2) 第15頁の39.の化学構造式を

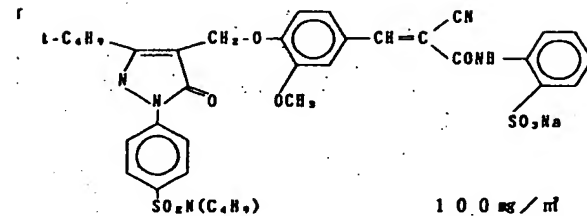


と補正する。

3) 第35頁の1-24)の化学構造式を



と補正する。



と補正する。